

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-249357

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
C02F 1/50
B05D 7/14
B05D 7/24
C01B 13/02
C02F 1/00
C02F 1/46
C08G 73/02

(21)Application number : 09-064122

(71)Applicant : MORITA KENICHI

DAIKI RUBBER KOGYO KK
TOKYO ELECTRIC POWER CO
INC:THE

(22)Date of filing : 18.03.1997

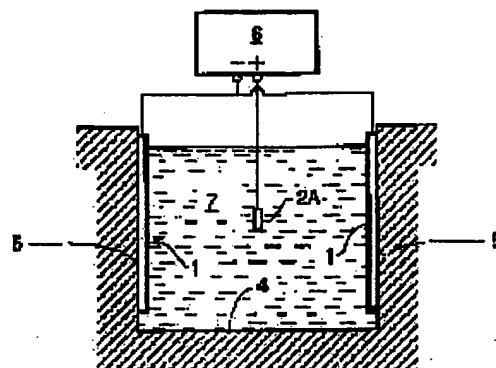
(72)Inventor : MORITA KENICHI
MORI ATSUSHI
OKI KEIJI

(54) ANTIFOULING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a permanent and economical antifouling without contaminating an environment in an antifouling method preventing a sticking of a marine organism at a part contacting with the seawater on a surface of a marine structure, a seawater intake device of a ship.

SOLUTION: In this antifouling method, the surface necessitating the antifouling is coated with a conductive coating 1 having a composition in which a power or fiber of a conductive material selected from among a graphite powder, carbon black, metal powder and conductive fiber, a binder selected from among a thermoplastic



synthetic resin, thermosetting synthetic resin and natural or synthetic rubber and polyaniline are selected within the range of (20-90):(10-70):(1-40) by weight, and a direct current of $\geq 10\text{mA/m}^2$ per area of the cathode 1 is made to flow from a direct current power source device 6 provided separately between a counter electrode 2A made of an insoluble anode material by using the coating 1 as a cathode. An activated oxygen is generated at the surface of the cathode 1, and microorganism are sterilized with the activated oxygen and the sticking of a large-sized marine organism is prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the antifouling approach which consists of preventing adhesion of the marine organism to a cathode side by covering the conductive constituent which consists of the powder and (or) the fiber, binder, and the poly aniline of the conductive matter on the front face of the metal part which touches the seawater of the offshore structure, seawater intake works, or a vessel, and making it generate active oxygen for a direct current from a sink and a cathode side between counter electrodes by using this covering as cathode.

[Claim 2] the antifouling approach which consists of preventing adhesion of the marine organism to a cathode side by arranging the metal plate which covered the conductive constituent which consists of the powder and (or) the fiber, binder, and the poly aniline of the conductive matter, using this covering as cathode, and making the front face of the nonmetal part which touches the seawater of the offshore structure, seawater intake works, or a vessel generate active oxygen for a direct current from a sink and a cathode side between counter electrodes.

[Claim 3] as the powder and (or) fiber of the conductive matter, it is ***** from graphite powder, carbon black, metal powder, carbon fiber, and a metal fiber -- the antifouling approach of claims 1 or 2 carried out using a kind even if few.

[Claim 4] The antifouling approach of claims 1 or 2 carried out as a binder using what was chosen from thermoplastic synthetic resin, thermosetting synthetic resin and nature, or synthetic rubber.

[Claim 5] it is ***** in the range of 20-90:10-70:1-40 by weight about the blending ratio of coal of the conductive matter, a binder, and the poly aniline -- the antifouling approach of claims 1 or 2 carried out using a constituent.

[Claim 6] It is the antifouling approach of claims 1 or 2 which pass and carry out the direct current of the range of 30 - 200 mA/m² preferably two or more 10 mA/m to the area of cathode.

[Claim 7] The antifouling approach of claims 1 or 2 which impress and carry out a direct current from the DC-power-supply equipment independently formed between a counter electrode and cathode.

[Claim 8] as a counter electrode, it is ***** from graphite, a manganese dioxide, and a platinum metal -- the antifouling approach of claim 7 carried out using an insoluble anode material.

[Claim 9] The antifouling approach of claims 1 or 2 which prepare a sacrificial anode, pass a direct current by the galvanic action between cathode and a sacrificial anode, and are carried out.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the so-called antifouling approach of preventing a marine organism adhering to the front face of the part which touches the seawater of the offshore structure, seawater intake works, or a vessel.

[0002]

[Description of the Prior Art] Painting an antifouling paint to a water boundary surface conventionally, or pouring in chlorine all over seawater as a means of antifouling which prevents that a marine organism adheres to the field adjacent to seawater, such as the offshore structure, has been performed. The coating of the type which makes an antifouling component ooze is a subject, and the antifouling paint painted to a water boundary surface also has the coating of the type to which elution of the stain proofing agents, such as a cuprous oxide, is carried out in a part.

[0003] A microorganism adheres to the front face of the offshore structure which is in contact with seawater first, the mechanism to which a marine organism adheres on the surface of the offshore structure forms a microorganism coat, following the order that large-sized living things, such as acorn shells, a mussel, and an oyster, adhere on it is known, and it becomes an effective solution to prevent adhesion of the microorganism to a front face.

[0004] The dosing method for pouring in chlorine and a hydrogen peroxide dulls the activity of the microorganism in seawater based on such a principle, and is widely adopted as an antifouling method.

[0005] A dosing method cannot be enforced as a matter of fact to the seawater which exists in infinity like the offshore structure, although it is convenient when aimed at a fixed water intake like antifouling of the circulating water system piping of an electric power plant. So, in such a case, the effective antifouling paint etc. is used only in the front face set as the object of antifouling.

[0006] The system which meant preventing propagation of a microorganism coat as an option and which is made to generate the chlorine in the spot is proposed. This approach is the approach of using an electrolysis electric conduction paint film of generating chlorine from a paint film front face, and preventing adhesion of a marine organism, by covering the field adjacent to seawater with the conductive paint film which mixed insoluble powder, such as graphite, carbon black, and a manganese dioxide, and electrolyzing seawater by making this into an anode plate (JP,63-101464,A etc.).

[0007] One person of artificers got to know that the poly aniline had the capacity as the so-called redox catalyst which takes an oxidation type and a reduction type reversibly by electronic transfer as shown in drawing 1, consequently carries out the catalyst of the oxidation reduction reaction, invented the approach of sterilizing service water using this, and already indicated (Japanese Patent Application No. No. 3383473 [07 to])). It is thought that an operation of the poly aniline carries out the catalyst of the reaction which returns oxygen underwater and generates active oxygen, such as superoxide ion and a hydrogen peroxide, as shown in drawing 2.

[0008] There are following un-arranging in the antifouling approach using an antifouling paint. that is, make it an elution mold -- an exudation mold -- an imitation -- the antifouling effectiveness will be lost

if the antifouling component contained in the paint film decreases. Therefore, it is necessary to carry out an apply substitute every two - three years, and a large amount of costs start whenever [the].

[0009] By the antifouling approach using the electric conduction paint film which generates chlorine, since making it acting as an anode plate and chlorine are generated, an electric conduction paint film is exposed to a very strong oxidation environment, and there is a possibility of deteriorating. Moreover, when applying to a structural steelwork, the cure against electric corrosion supposing degradation of an electric conduction paint film is required, and must protect a structural steelwork severely by the heavy anticorrosive paint. This means increase of the required number of coats, and is uneconomical.

[0010] Artificers checked that antifouling could be performed to the bottom of a reduction environment using this paying attention to the oxygen reduction ability of the poly aniline which returns oxygen and generates active species, such as a superoxide anion radical and a hydrogen peroxide, as a result of research.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention utilizes artificers' new knowledge mentioned above in view of the trouble of the conventional technique, does not have a possibility of polluting an environment, and is perpetual, and, moreover, the cure against electric corrosion is to offer the antifouling approach of unnecessary and economical seawater intake works.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Theoretically, the antifouling approach of this invention is in-situ. It is the antifouling approach which is not exposed to the oxidation environment which is made to generate the active species of oxygen, prevents formation of a microorganism coat, prevents adhesion of a large-sized marine organism, and causes degradation of covering.

[0013] There are two modes in the antifouling approach of this invention. As one of them is the antifouling approach for the steel parts of the offshore structure like the bridge pier and quaywall which manufactured steel with the metal made into representation, and seawater intake works, various kinds of vessels, etc., for example, it is shown in drawing 3 It covers with the conductive constituent which becomes the inside of metal piping (3) from the powder or the fiber, binder, and the poly aniline of the conductive matter (1). It consists of preventing adhesion of the marine organism to a cathode side by generating active oxygen for a direct current from a sink and a cathode side between counter electrodes (2A) by using this covering as cathode.

[0014] Are, and as it is the antifouling approach for the offshore structure, a channel of seawater intake works, etc. which manufactured with the nonmetal material, for example, concrete, for example, is shown in drawing 4 , a paralysis convex Into the part which touches the seawater of the headrace made from concrete (4) which forms seawater intake works The metal plate (5) which covered the conductive constituent which consists of the powder or the fiber, binder, and the poly aniline of the conductive matter (1) is arranged. It consists of preventing adhesion of the marine organism to a cathode side by using this covering as cathode and generating active oxygen for a direct current from a sink and a cathode side between counter electrodes.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Both of two approaches, the external power method currently performed to conductive covering by electrolytic protection as an approach of passing the electrical and electric equipment, and a sacrificial anode method, can be used.

[0016] An external power method will be an approach shown in drawing 3 thru/or drawing 6 , and if it explains taking the case of drawing 3 , it will be an approach of impressing a direct current from the DC-power-supply equipment (6) independently formed between the counter electrodes (2A) which covered the wrap metal plate (5) with conductive covering for the part which touches the seawater of a headrace, made this cathode, and were built with the insoluble anode material, in the object of antifouling, and here. As an insoluble anode material, the thing of daily use, such as graphite, a manganese dioxide, and a platinum metal, can be used.

[0017] Drawing 4 shows the seawater intake pipe which was used in the example which carries out a postscript and which lets seawater (7) pass. In this case, the counter electrode (2A) which performed

platinum plating to the titanium plate of a doughnut mold is used for a part for a flange. A sign (8) is insulating paint.

[0018] Drawing 5 shows the example which performs antifouling of a vessel. A direct current is passed from DC-power-supply equipment (6) between the counter electrodes (2) which insulated with conductive covering (1) painted to the body of a ship, and were prepared and which are immersed all over seawater (7). Drawing 6 shows the example of antifouling of a quaywall. Here, into the part which requires antifouling of a quaywall (9), the metal plate (5) covered with the same conductive covering (1) as drawing 3 is placed, this is made into cathode, and a direct current is passed from DC-power-supply equipment (6) between this and a counter electrode (2A).

[0019] A sacrificial anode method is an approach shown in drawing 7 and drawing 8, prepares a sacrificial anode and passes a direct current using the galvanic action between cathode and a sacrificial anode. The seawater between cathode and a sacrificial anode serves as an electrolyte, a galvanic action breaks out, and a direct current flows.

[0020] Drawing 7 is the example which prepared conductive covering (1) in the inside of a steel seawater intake pipe (3), and established the sacrificial anode (2B) in the interior of a duct. On the other hand, drawing 8 is the example which prepared conductive covering (1) in the part which requires antifouling of the support column front face of a marine platform, and jutted out the sacrificial anode (2B).

[0021] The thing of arbitration can be used as the powder or fiber of the conductive matter. a practical thing is ***** from graphite powder, carbon black, metal powder, and conductive fiber -- they are things or those mixture. using the powder and (or) fiber of a metal especially iron, or steel as the powder or fiber of the conductive matter, when passing a direct current by the sacrificial anode method -- desirable -- as a sacrificial anode -- iron -- a less noble metal -- it is ***** from aluminum, zinc, and these alloys typically -- it is good to use a thing as an ingredient.

[0022] An organic high molecular compound is suitable for a binder. Although the formation approach of covering is arbitrary, it will usually prepare as a coating paint film, or will prepare as a lining, and a binder is chosen according to it. The rubber or plastics with which the thermoplastics and thermosetting resin which are generally used in coatings, and the high molecular compound of a rubber system are generally used for lining to a rubber lining or a resin lining again is used according to a conventional method for coatings.

[0023] The blending ratio of coal of the conductive matter under conductive covering, a binder, and the poly aniline is weight %, and is as good as ***** from the range of 20-90:20-70:1-40. it is good to make the above-mentioned ratio into the range of 30-50:30-50:5-20, when graphite and (or) carbon black are used as conductive matter, and when metal powder and (or) a metal fiber are used, it is good to make it the range of 15-40:50-85:1-20. If the conductive matter is blended at a high rate, the specific resistance of conductive covering becomes low, and although it is desirable, since a certain amount of strength is required of covering, the blending ratio of coal of a binder must also be secured to some extent. The poly aniline is required at least 1% or more, in order to obtain the work as a redox catalyst certainly. Preferably, combination use of the 3 - 20% is carried out.

[0024] Also in the antifouling approach of this invention, the active oxygen yield per unit area of covering increases like the usual electrochemical reaction in proportion to the current density of the direct current to energize. Although the current density more than a certain level is required in order to sterilize effectively and to obtain the antifouling effectiveness, extent which can sterilize a front face is enough as a yield, and there is no semantics which passes the current beyond the need. If it carries out from this viewpoint, two or more 10 mA/m current density is required, and what the current of the range of 30 - 200 mA/m² should be preferably passed for was understood.

[0025]

[Function] The antifouling device of this invention sterilizes a microorganism in the field which is the same and touches the technique which passes a current feeble as an anode plate and carries out antifouling of the above mentioned chlorine generating electric conduction paint film in large semantics in the seawater of the offshore structure, seawater intake works, or a vessel, and, thereby, prevents

adhesion of a large-sized living thing. This invention uses conductive covering as cathode, reduction of the dissolved oxygen in seawater is made to generate active oxygen, such as superoxide ion and a hydrogen peroxide, to it having been a Prior art that a difference makes a chlorine generating electric conduction paint film act as an anode plate, and it is in using the germicidal action by this active oxygen. That is, by sterilizing the front face of seawater intake works by the active oxygen generated on that spot, it maintains at an always clean condition and adhesion of a large-sized living thing is prevented by it.

[0026] Since the microorganism close to the front face of conductive covering is only sterilized, the amount of the active oxygen made to generate for antifouling is very little, and antifouling by this invention is sufficient for it. A life is short active species, the residual toxicity does not become a problem and active oxygen does not affect an environment at all.

[0027]

[Example]

The manufacture following two sorts of a conductive paint of compounds were dissolved in the xylene solvent, and the conductive paint was obtained. : Example Example of a comparison Chloroprene rubber The 45 sections The 50 sections Graphite powder 45 50 Poly aniline 10 0 The "section" is the weight section.

[0028] The check above-mentioned two sorts of generation of active oxygen of conductive paints were applied to the separate steel plate, conductive covering was formed, they were made into cathode and a direct current was passed in the physiological saline by making platinum into a counter electrode. In the example which used the poly aniline, although what active oxygen generated in the cathode surface was checked, active oxygen did not generate in the cathode surface of the example of a comparison which does not use the poly aniline. Generation of active oxygen and its quantum were performed by the electrochemistry method.

[0029] By the service test following **, as shown in drawing 4 , many things which applied the conductive paint of an example to the inside of a steel pipe (3), and formed conductive covering (1) were connected, and the duct was formed. The titanium counter electrode (2A) and the steel pipe (3) were connected with DC-power-supply equipment (6). A direct current was passed with the current density of 40 mA/m² in tubing, having used conductive covering as cathode for seawater with the sink by the 0.5m [/second] rate of flow. Seawater was poured on the same conditions as the corrosion-protective-covering steel pipe which applied the tar epoxy coating widely used for the anticorrosive coat for the comparison.

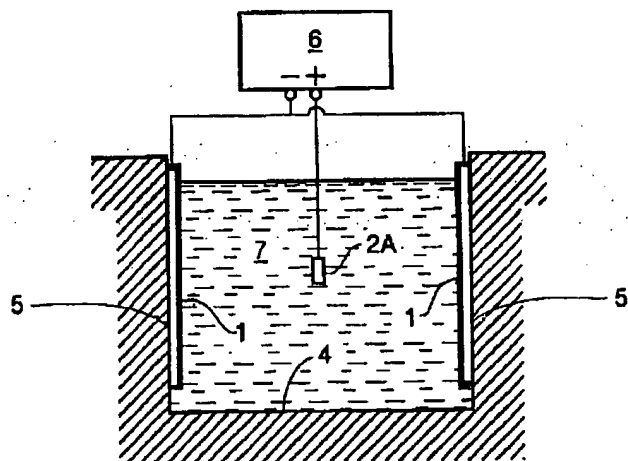

[0030] : which took out the test piece attached in the inside of two kinds of covering steel pipes, observed the number of the bacteria which adhered to the front face with the passage of time, and obtained the following result An example The example of a comparison The 1st day 1x10³ or less 1x10⁴ (unit: cells/mm²) The 2nd day 1x10³ 7x10⁴ The 7th day 1x10³ To the adhesion bacterial count on the front face of a test piece of the anticorrosive-paint covering steel pipe of the example of a comparison having continued increasing, the number of the bacteria adhering to the test piece on the front face of a steel pipe which performed antifouling according to this invention did not increase, but the clean front face was maintained as the days which poured 3x10⁵ seawater increased. When long duration continuation of this trial was carried out further, to large-sized living things, such as acorn shells and a mussel, having begun to adhere to the anticorrosive-coat steel plate of the example of a comparison gradually, there is no adhesion of a living thing in the conductive covering steel plate of an example, and antifouling was realized.

[0031]

[Effect of the Invention] If antifouling of the offshore structure, seawater intake works, or a vessel is performed by the approach of this invention, there are no worries about environmental pollution and adhesion of a marine organism can be prevented permanently. Since conductive covering of this invention acts as cathode, even when applying to steel piping, it is not necessary to perform insulating processing like antifouling by the conventional chlorine generating electric conduction paint film, and can apply directly, and, moreover, there is no concern of electric corrosion. Therefore, since antifouling

of this invention can be used together with the electric anticorrosion generally adopted as seawater intake works etc., it can carry out antifouling and corrosion prevention economically to coincidence. [0032] Since it does not become the ambient atmosphere of the acidity produced when the seawater of the covering circumference means becoming alkalescence and uses a chlorine generating electric conduction paint film, and an oxidizing quality that conductive covering is cathode, there is little degradation of covering and a marked difference comes out of it to the endurance of covering. Since the poly aniline under conductive covering does not act as a catalyst of an active oxygen generation reaction and it is not oozed out or eluted all over seawater like the component of an ordinary antifouling paint, the operation is permanent. Therefore, a repaint and spacing of re-lining are made for a long time, and are economical also from this point.

[Translation done.]

Drawing selection Representative drawing 

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-249357

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 2 F 1/50

識別記号

5 1 0

5 2 0

5 3 1

5 4 0

5 5 0

F I

C 0 2 F 1/50

5 1 0 E

5 2 0 F

5 3 1 B

5 4 0 A

5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-64122

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 3 月18日

(71) 出願人 595181818

森田 健一

神奈川県藤沢市片瀬山 3 丁目12番地の 5

(71) 出願人 390025782

大機ゴム工業株式会社

東京都港区新橋 2 丁目16番 1 号

(71) 出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号

(72) 発明者 森田 健一

神奈川県藤沢市片瀬山 3-12-5

(74) 代理人 弁理士 須賀 総夫

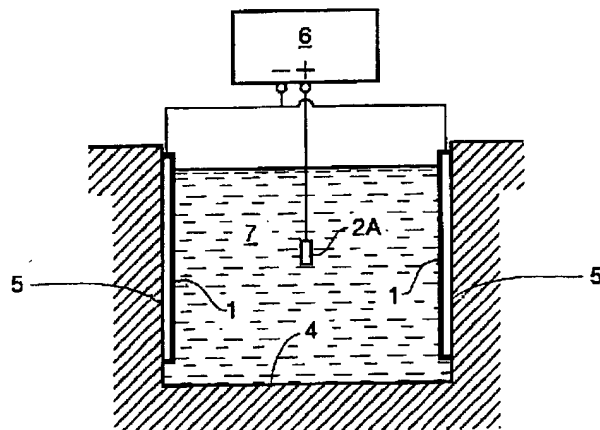
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 海洋構造物、海水取水設備または船舶の表面の海水と接する部分に、海洋生物が付着することを防止する防汚方法において、環境を汚染するおそれがなく、永続性がある経済的な防汚を可能にする。

【解決手段】 防汚を必要とする表面に、グラファイト粉末、カーボンブラック、金属粉末および導電性繊維からえらんだ導電性物質の粉末または繊維、熱可塑性合成樹脂、熱硬化性合成樹脂および天然または合成ゴムから選んだバインダーおよびポリアニリンを、重量で、20～90:10～70:1～40の範囲にえらんだ組成をもつ導電性被覆で被覆し、この被覆を陰極として、不溶性陽極材料でつくった対極との間に、別に設けた直流電源装置から、陰極の面積に対して10mA/m²以上の直流電流を流す。陰極表面で活性酸素が発生し、微生物を殺菌することにより、大型の海洋生物の付着を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 海洋構造物、海水取水設備または船舶の海水に接する金属部分の表面に、導電性物質の粉末および（または）繊維、バインダーおよびポリアニリンからなる導電性組成物の被覆を施し、この被覆を陰極として対極との間に直流電流を流し、陰極面から活性酸素を発生させることによって、陰極面への海洋生物の付着を防止することからなる防汚方法。

【請求項2】 海洋構造物、海水取水設備または船舶の海水に接する非金属部分の表面に、導電性物質の粉末および（または）繊維、バインダーおよびポリアニリンからなる導電性組成物の被覆を施した金属板を配置し、この被覆を陰極とし、対極との間に直流電流を流し、陰極面から活性酸素を発生させることによって、陰極面への海洋生物の付着を防止することからなる防汚方法。

【請求項3】 導電性物質の粉末および（または）繊維として、グラファイト粉末、カーボンブラック、金属粉末、カーボン繊維および金属繊維からえらんだ少なくとも一種を使用して実施する請求項1または2の防汚方法。

【請求項4】 バインダーとして、熱可塑性合成樹脂、熱硬化性合成樹脂および天然または合成ゴムから選んだものを使用して実施する請求項1または2の防汚方法。

【請求項5】 導電性物質、バインダーおよびポリアニリンの配合割合を、重量で、20～90：10～70：1～40の範囲にえらんだ組成物を使用して実施する請求項1または2の防汚方法。

【請求項6】 陰極の面積に対して10mA/m²以上、好ましくは30～200mA/m²の範囲の直流電流を流して実施する請求項1または2の防汚方法。

【請求項7】 対極と陰極との間に、別に設けた直流電源装置から直流電流を印加して実施する請求項1または2の防汚方法。

【請求項8】 対極として、グラファイト、二酸化マンガおよび白金族金属からえらんだ不溶性の陽極材料を使用して実施する請求項7の防汚方法。

【請求項9】 犠牲陽極を設け、陰極と犠牲陽極との間の電池作用により直流電流を流して実施する請求項1または2の防汚方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、海洋構造物、海水取水設備または船舶の海水に接する部分の表面に海洋生物が付着することを防止する、いわゆる防汚方法に関する。

【0002】

【従来の技術】海洋構造物などの海水と接する面に海洋生物が付着することを防止する防汚の手段として、従来、接水面に防汚塗料を塗装したり、海水中に塩素を注入したりすることが行われて来た。接水面に塗装す

る防汚塗料は、防汚成分を渗出させるタイプの塗料が主体であり、一部には亜酸化銅などの防汚剤を溶出させるタイプの塗料もある。

【0003】海洋生物が海洋構造物の表面に付着するメカニズムは、まず海水に接している海洋構造物の表面に微生物が付着して微生物皮膜を形成し、その上にフジツボ、ムラサキイガイ、カキ等の大型生物が付着するという順に従うことが知られており、表面への微生物の付着を防止することが効果的な解決策となる。

【0004】塩素や過酸化水素を注入する薬注法は、このような原理に基づき海水中の微生物の活動を鈍化させるものであって、防汚法として広く採用されている。

【0005】薬注法は、発電所の循環水系配管の防汚のように一定の取水を対象にする場合は好都合であるが、海洋構造物のように無限に存在する海水に対しては、事実上実施することができない。そこでこのような場合には、防汚の対象となる表面においてのみ有効な、防汚塗料などが利用されている。

【0006】別の方法として、微生物被膜の繁殖を防止することを意図した、その場での塩素の発生を行なわせるシステムが提案されている。この方法は、海水に接している面を、グラファイト、カーボンブラック、二酸化マンガなどの不溶性粉末を混入した導電性塗膜で被覆し、これを陽極として海水を電気分解することにより塗膜表面から塩素を発生させ、海洋生物の付着を防止する、電解導電塗膜を使用する方法である（特開昭63-101464号など）。

【0007】発明者らの一人は、ポリアニリンが、図1に示すように電子の授受によって可逆的に酸化型と還元型をとり、その結果、酸化還元反応を触媒するいわゆるレドックス触媒としての能力をもつことを知り、これを利用して用水を殺菌する方法を発明して、すでに開示した（特願平07-338347号）。ポリアニリンの作用は、図2に示すように、水中で酸素を還元してスーパーオキシドイオンや過酸化水素などの活性酸素を生成する反応を触媒するものと考えられる。

【0008】防汚塗料を用いる防汚方法には、次のような不都合がある。すなわち、溶出型にせよ滲出型にせよ、塗膜中に含まれている防汚成分が少なくなると、防汚効果が失われてくる。そのため2～3年ごとに塗り替えをする必要があり、そのたびに多額の費用がかかる。

【0009】塩素を発生させる導電塗膜を用いる防汚方法では、陽極として作用させることおよび塩素を発生させることから、導電塗膜が非常に強い酸化環境にさらされ、劣化するおそれがある。また、鋼構造物に適用する場合には、導電塗膜の劣化を想定した電食対策が必要であり、鋼構造物を重防食塗料で厳重に保護しなければならない。これは必要な塗装回数が増大を意味し、不経済である。

【0010】発明者らは、酸素を還元してスーパーオキシドアニオンラジカルや過酸化水素などの活性種を生成するポリアニリンの酸素還元能に着目して研究の結果、これを利用して還元環境下に防汚が行なえることを確認した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術の問題点にかんがみ、上述した発明者らの新しい知見を活用して、環境を汚染するおそれがなく、永続性があり、しかも電食対策が不要であって、経済的な海水取水設備の防汚方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の防汚方法は、原理的には、in-situ で酸素の活性種を発生させて微生物被膜の形成を阻止し、大型の海洋生物の付着を防止するものであって、被覆の劣化を招く酸化環境にさらさない防汚方法である。

【0013】本発明の防汚方法には、ふたつの態様がある。そのひとつは鋼を代表とする金属で製造した、橋脚や岸壁のような海洋構造物、海水取水設備の鋼製の部分、各種の船舶などを対象とする防汚方法であって、たとえば図3に示すように、金属製の配管(3)の内面に、導電性物質の粉末または繊維、バインダーおよびポリアニリンからなる導電性組成物をもって被覆(1)を施し、この被覆を陰極として対極(2A)との間に直流電流を流し、陰極面から活性酸素を発生させることによって、陰極面への海洋生物の付着を防止することからなる。

【0014】いまひとつは、非金属材料たとえばコンクリートで製造した海洋構造物や海水取水設備の水路などを対象とする防汚方法であって、たとえば図4に示すように、海水取水設備を形成するコンクリート製導水路(4)の海水に接する部分に、導電性物質の粉末または繊維、バインダーおよびポリアニリンからなる導電性組成物の被覆(1)を施した金属板(5)を配置し、この被覆を陰極とし、対極との間に直流電流を流し、陰極面から活性酸素を発生させることによって、陰極面への海洋生物の付着を防止することからなる。

【0015】

【発明の実施態様】導電性被覆に電気を流す方法としては、電気防食法で行なわれている外部電源法と犠牲陽極法のふたつの方法の、どちらも利用できる。

【0016】外部電源法は、図3ないし図6に示した方法であって、図3を例にとって説明すれば、防汚の対象物、ここでは導水路の海水に接する部分を覆う金属板(5)を導電性被覆で被覆してこれを陰極とし、不溶性の陽極材料でつくった対極(2A)との間に、別に設けた直流電源装置(6)から直流電流を印加する方法である。不溶性の陽極材料としては、グラファイト、二酸化マンガ、白金族金属など常用のものが使用できる。

【0017】図4は、後記する実施例において使用した、海水(7)を通す海水取水管を示す。この場合は、フランジ部分にドーナツ型のチタン板に白金メッキを施した対極(2A)を使用する。符号(8)は、絶縁塗装である。

【0018】図5は、船舶の防汚を行なう例を示す。

船腹に塗装した導電性被覆(1)と絶縁して設けた、海水(7)中に浸漬されている対極(2)との間に、直流電源装置(6)から直流電流を流す。図6は岸壁の防汚の例を示す。ここでは、岸壁(9)の防汚を要する部分に、図3と同様な、導電性被覆(1)で被覆した金属板(5)を置いてこれを陰極とし、これと対極(2A)との間に、直流電源装置(6)から直流電流を流す。

【0019】犠牲陽極法は図7および図8に示した方法であって、犠牲陽極を設け、陰極と犠牲陽極との間の電池作用を利用して直流電流を流す。陰極と犠牲陽極との間にある海水が電解質となって電池作用が起き、直流電流が流れるわけである。

【0020】図7は、鋼製の海水取水管(3)の内面に導電性被覆(1)を設け、管路の内部に犠牲陽極(2B)を設けた例である。一方、図8は、海上プラットフォームの支持柱表面の防汚を要する部分に導電性被覆(1)を設け、犠牲陽極(2B)を張り出した例である。

【0021】導電性物質の粉末または繊維としては任意のものが使用できる。実用的なものは、グラファイト粉末、カーボンブラック、金属粉末および導電性繊維からえらんだもの、またはそれらの混合物である。直流電流を犠牲陽極法によって流す場合は、導電性物質の粉末または繊維として金属とくに鉄または鋼の粉末および(または)繊維を使用することが好ましく、犠牲陽極としては、鉄より卑な金属、代表的にはアルミニウム、亜鉛およびこれらの合金からえらんだものを材料として用いるのがよい。

【0022】バインダーは、有機高分子化合物が好適である。被覆の形成方法は任意であるが、通常はコーティング塗膜として設けるか、またはライニング被覆として設けることになり、それに応じて、バインダーを選択する。コーティング用には、塗料に一般的に用いられている熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂やゴム系の高分子化合物が、またライニング用には、ゴムライニングや樹脂ライニングに一般的に用いられているゴムまたはプラスチックが、常法に従って使用される。

【0023】導電性被覆中の導電性物質、バインダーおよびポリアニリンの配合割合は、重量%で、20～90:20～70:1～40の範囲からえらぶとよい。導電性物質としてグラファイトおよび(または)カーボンブラックを使用した場合は、上記の比率を30～50:30～50:5～20の範囲にするとよく、金属粉

末および(または)金属繊維を使用した場合は、15～40:50～85:1～20の範囲にするとよい。導電性物質は、高い割合で配合すれば導電性被覆の比抵抗が低くなって好ましいが、被覆にはある程度の強さが要求されることから、バインダーの配合割合も、ある程度確保しなければならない。ポリアニリンは、レドックス触媒としての働きを確実に得るためには、少なくとも1%以上必要である。好ましくは、3～20%を配合使用する。

【0024】通常の電気化学反応と同様に、本発明の防汚方法においても、通電する直流電流の電流密度に比例して、被覆の単位面積あたりの活性酸素発生量が増大する。有効に殺菌を行なって防汚効果をあげるには、あるレベル以上の電流密度が必要であるが、発生量は表面を殺菌できる程度で充分であり、必要以上の電流を流す意味はない。この観点からすれば10mA/m²以上の電流密度が必要であり、好ましくは30～200mA/m²の範囲の電流を流すべきことがわかった。

【0025】

【作用】本発明の防汚機構は、前記した塩素発生導電塗膜を陽極として微弱な電流を流して防汚する技術と、広い意味では同様であって、海洋構造物、海水取水設備ま

たは船舶の海水に接する面において微生物を殺菌し、それにより大型生物の付着を防止するものである。差異は、塩素発生導電塗膜を陽極として作用させるのが従来の技術であったのに対し、本発明は導電性被覆を陰極として使用し、海水中の溶存酸素の還元によりスーパーオキシドイオンや過酸化水素などの活性酸素を生成させ、この活性酸素による殺菌作用を利用することにある。つまり、海水取水設備の表面を、その場で生成した活性酸素で殺菌することによって常にクリーンな状態に保ち、それによって大型生物の付着を防止するものである。

【0026】本発明による防汚では、導電性被覆の表面に接近した微生物を殺菌するだけであるから、防汚のために生成させる活性酸素の量はきわめて少量で足りる。

活性酸素は寿命が短い活性種であり、残留毒性が問題になることはなく、環境に全く影響を与えない。

【0027】

【実施例】

導電性塗料の製造

下記2種の配合物をキシレン溶剤に溶解して、導電性塗料を得た：

	実施例	比較例
クロロプレナム	45部	50部
グラファイト粉末	45	50
ポリアニリン	10	0

「部」は重量部。

【0028】活性酸素の生成の確認

上記2種の導電性塗料を別々の鋼板に塗布して導電性被覆を形成し、それらを陰極とし白金を対極として、生理食塩水の中で直流電流を流した。ポリアニリンを使用した実施例においては、陰極表面で活性酸素が生成したことが確認されたが、ポリアニリンを使用しない比較例の陰極表面では、活性酸素が生成しなかった。活性酸素の生成およびその定量は、電気化学法により行なった。

【0029】実用試験

次いで、図4に示すように、実施例の導電性塗料を鋼管

	実施例	比較例
1日目	1×10 ³ 以下	1×10 ⁴ (単位: cells/mm ²)
2日目	1×10 ³	7×10 ⁴
7日目	1×10 ³	3×10 ⁵

海水を流した日数が増すにつれて、比較例の防食塗料被覆鋼管の試験片表面の付着細菌数は増え続けたのに対して、本発明に従って防汚を行なった鋼管表面の試験片に付着した細菌の数は増えず、クリーンな表面が維持されていた。この試験をさらに長時間継続したところ、比較例の防食塗装鋼板には次第に、フジツボ、ムラサキガイなどの大型生物が付着しはじめたのに対して、実施例の導電性被覆鋼板には生物の付着がなく、防汚が実現していた。

(3)の内面に塗布して導電性被覆(1)を形成したものを多数接続して、管路を形成した。チタン対極(2A)と鋼管(3)とを、直流電源装置(6)と接続した。管内に海水を0.5m/秒の流速で流しながら、導電性被覆を陰極として40mA/m²の電流密度で直流電流を流した。比較のため、防食塗装に広く用いられているタールエポキシ塗料を塗布した防食被覆鋼管に、同じ条件で海水を流した。

【0030】2種類の被覆鋼管の内面に取り付けた試験片を取り出し、時間の経過とともにその表面に付着した細菌の数を観察して、次の結果を得た：

【0031】

【発明の効果】本発明の方法によって海洋構造物、海水取水設備または船舶の防汚を行えば、環境汚染の心配がなく、永続的に海洋生物の付着を防止することができる。本発明の導電性被覆は陰極として作用するので、鋼製の配管に適用する場合でも、従来の塩素発生導電塗膜による防汚のように絶縁処理を施す必要がなく直接適用することができ、しかも電食の懸念はない。従って本発明の防汚は、海水取水設備などに一般に採用されてい

る電気防食と併用できるので、防汚と防食とを同時に、経済的に実施することができる。

【0032】導電性被覆が陰極であるということは、被覆周辺の海水が弱アルカリ性となることを意味し、塩素発生導電塗膜を使用するときに生じる酸性かつ酸化性の雰囲気にはならないので、被覆の劣化は少なく、被覆の耐久性には格段の差がでる。導電性被覆中のポリアニリンは活性酸素生成反応の触媒として作用するものであって、在来の防汚塗料の成分のように海水中に滲出したり溶出したりするものではないから、その作用は永続的である。従って再塗装や再ライニングの間隔は長くでき、この点からも経済的である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ポリアニリンの酸化型と還元型の構造を示す化学式。

【図2】 ポリアニリンによるレドックス触媒作用を示す概念図。

【図3】 本発明による海水取水設備の防汚方法の一例を示す、導水路の横断面図。

【図4】 本発明の実施例において使用した、海水の管

路を示す縦断面図。

【図5】 本発明による船舶の防汚方法の一例を示す船体要部の横断面図。

【図6】 本発明による海洋構造物の防汚方法の他の例を示す、岸壁の横断面図。

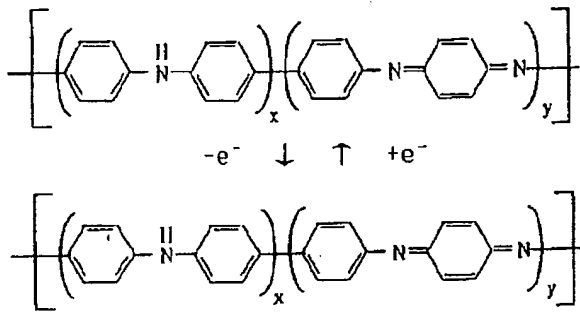
【図7】 本発明による海水取水設備の防汚方法の他の例を示す、取水管管路の横断面図。

【図8】 本発明による海洋構造物の防汚方法の一例を示す、支持柱部分の縦断面図。

【符号の説明】

- 1 導電性被覆
- 2A 対極
- 2B 犠牲陽極
- 3 金属製配管
- 4 コンクリート製導水路
- 5 金属板
- 6 直流電源装置
- 7 海水
- 8 絶縁塗料
- 9 岸壁

【図1】



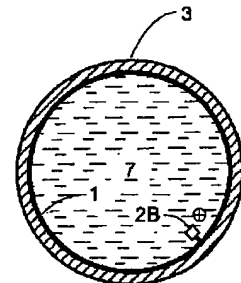
還元型ポリアニリン PAn(re)

(x > y)

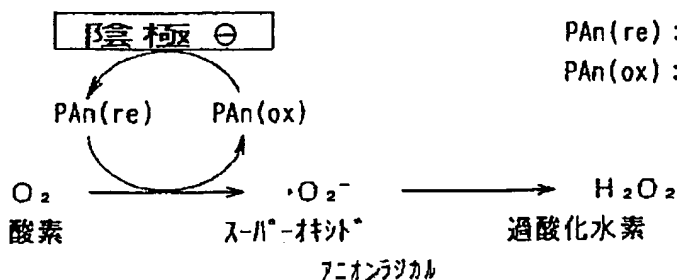
酸化型ポリアニリン PAn(ox)

(x = y)

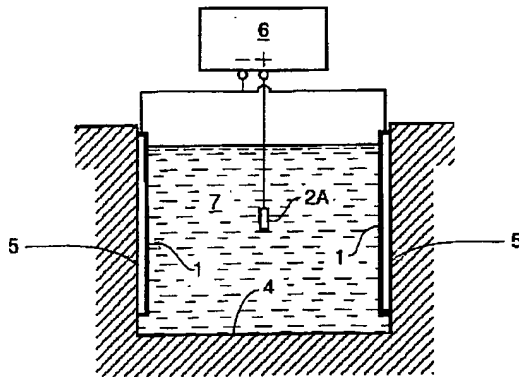
【図7】



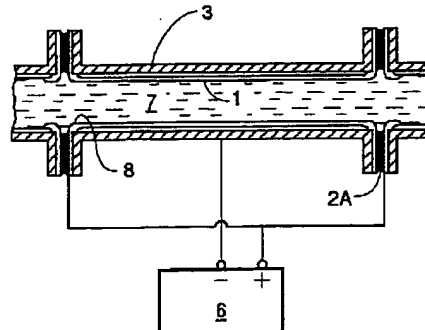
【図2】



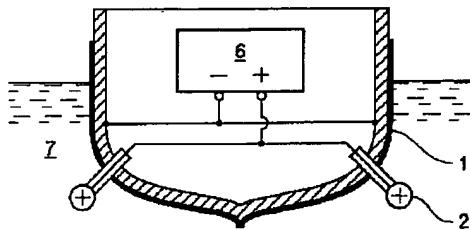
【図3】



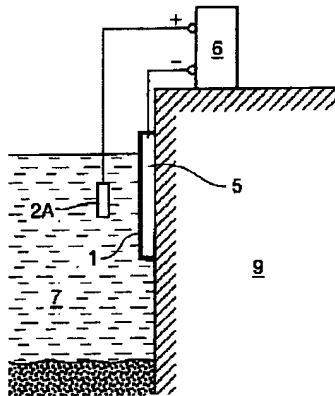
【図4】



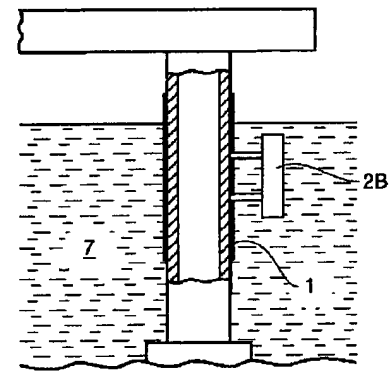
【図5】



【図6】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成10年5月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項6】 陰極の面積に対して $10\text{mA}/\text{m}^2$ 以上、好ましくは $100\sim 800\text{mA}/\text{m}^2$ の範囲の直流電流を流して実施する請求項1または2の防汚方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】導電性被覆中の導電性物質、バインダーおよびポリアニリンの配合割合は、重量％で、 $20\sim 90:10\sim 70:1\sim 40$ の範囲からえらぶとよい。導電性物質としてグラファイトおよび（または）カーボンブラックを使用した場合は、上記の比率を $20\sim 90:30\sim 70:1\sim 40$ の範囲にするとよく、金属粉末および（または）金属繊維を使用した場合は、 $50\sim 90:10\sim 40:1\sim 20$ の範囲にするとよい。導電性物質は、高い割合で配合すれば導電性被覆の比抵抗が低くなって好ましいが、被覆にはある程度の強さが要求されることから、バインダーの配合割合も、ある程度確保しなければならない。ポリアニリンは、レドックス触媒としての働きを確実に得るためには、少なくとも1%以上必要である。好ましくは、 $3\sim 20\%$ を配合使用する。

0:30~70:1~40の範囲にするとよく、金属粉末および（または）金属繊維を使用した場合は、 $50\sim 90:10\sim 40:1\sim 20$ の範囲にするとよい。導電性物質は、高い割合で配合すれば導電性被覆の比抵抗が低くなって好ましいが、被覆にはある程度の強さが要求されることから、バインダーの配合割合も、ある程度確保しなければならない。ポリアニリンは、レドックス触媒としての働きを確実に得るためには、少なくとも1%以上必要である。好ましくは、 $3\sim 20\%$ を配合使用する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】通常の電気化学反応と同様に、本発明の防汚方法においても、通電する直流電流の電流密度に比例して、被覆の単位面積あたりの活性酸素発生量が増大する。有効に殺菌を行なって防汚効果をあげるには、ある

【補正内容】

管内に海水を0.5 m/秒の流速で流しながら、導電性被覆を陰極として200 mA/m²の電流密度で直流電流を流した。比較のため、防食塗装に広く用いられているタールエポキシ塗料を塗布した防食被覆鋼管に、同じ条件で海水を流した。

東京都千代田区内幸町1-1-3 東京電力株式会社内